I.

Zur Kenntnis der Jodisalze

II.

Über die Einwirkung von Persulfat auf metallisches Quecksilber

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Salomon Stern

aus Bibern (Kt. Schaffhausen)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1928

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *A. L. Bernoulli.*

Basel, den 19. Juni 1928.

Prof. Dr. *A. L. Bernoulli,*
Dekan.

Herrn *Salomon Stern* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 19. Juni 1928 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 19. Juni 1928 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Fakultät der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XI,
Fasciculus Quartus und Sextus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Über neue Salze des Jod(III)kations

Die in verschiedenen früheren Abhandlungen[1]) von uns auf Grund der älteren Arbeiten von *Millon, Schutzenberger, Kämmerer, Chrétien* u. a., und auf Grund eigener Beobachtungen vertretene Auffassung, dass Jod auch mit Sauerstoffsäuren als dreiwertiges Kation Salze (Jodisalze) zu bilden vermag, die dem längst genau untersuchten Jodtrichlorid analog sind, hat im allgemeinen Anklang[2]) gefunden, wenngleich einzelne Bedenken[3]) dagegen geltend gemacht wurden. Wir haben nun unsere früheren Untersuchungen erweitert und ergänzt durch die Darstellung verschiedener neuer Jod(III)salze, und haben ausserdem durch die elektrolytische Abscheidung von Jod nach dem *Faraday*'schen Gesetz an der Kathode aus einer Lösung von Jod(III)acetat seine Rolle als Kation bewiesen.

1. Jod(III)phosphat.

Das Erhitzen von Jodsäure in Phosphorsäure hatte seinerzeit an Stelle des erwarteten Jodi-phosphats Jodi-jodat, $J(JO_3)_3$, ergeben[4]), offenbar weil das schwerlösliche Jodat sofort ausfällt und von der überschüssigen Phosphorsäure nicht zersetzt wird. Neue Darstellungsversuche durch Behandlung von Jodi-acetat mit Phosphorsäure schlugen ebenfalls fehl; das Acetat wird allerdings angegriffen und löst sich in der Phosphorsäure auf, aber das Phosphat fällt nicht aus. *Fouque*[5]) hat nun einen Weg zur Darstellung von Jodi-acetat angegeben, der auf der Oxydation einer Lösung von Jod in Essigsäure-anhydrid mit rauchender Salpetersäure beruht, wonach der Überschuss des Lösungsmittels und der Salpetersäure bei 40—50° im Vakuum abdestilliert wird. Diese Methode erwies sich auch als brauchbar für die Darstellung von Jodi-phosphat, indem eine Mischung von Jod, Phosphorsäure und

[1]) *Fr. Fichter* und *Franz Rohner*, B. **42**, 4093 (1909); *H. Kappeler*, B. **44**, 3496 (1911); *Fr. Fichter* und *H. Kappeler* Z. anorg. Ch. **91**, 134 (1915).

[2]) Vgl. z. B. Hdb. d. anorg. Ch. von *Abegg* und *Auerbach*, IV. 2, S. 485ff, bearb. von *E. Abel* und *F. Halla*; Anorgan. Chemie von *R. Schwarz*, S. 23 (1927).

[3]) Anorgan. Chemie von *F. Ephraim*, S. 294 (1922), „sogenannte Jodiverbindungen".

[4]) Z. anorg. Ch. **91**, 142 (1915).

[5]) Ch. Z. **38**, 680 (1914).

Essigsäure-anhydrid mit rauchender Salpetersäure oxydiert und darauf im Vakuum eingeengt wurde.

2 g entwässerte Orthophosphorsäure und 2,5 g gepulvertes Jod (äquival. Mengen) werden in einer Stöpselflasche zusammengegeben, mit einer völlig abgekühlten[1]) Mischung von 10 cm³ frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid und 3 cm³ stärkster Salpetersäure übergossen und eine halbe Stunde lang auf der Maschine geschüttelt, wodurch unter Selbsterwärmung (die durch äussere Kühlung gemildert werden muss) eine hellgelbe Lösung entsteht. Hierauf werden im Vakuum Essigsäure, Essigsäure-anhydrid und Salpetersäure so gut als möglich abdestilliert, wobei das Heizbad höchstens auf 59—60° erwärmt werden darf. Der Rückstand erstarrt zu einem Krystallbrei, in welchem leuchtend gelbe, sechsseitige Täfelchen von Jod(III)phosphat zu erkennen sind. Man saugt unter Fernhalten von Feuchtigkeit ab (*Gooch*-tiegel mit übergestülpter, luftdicht abschliessender Glasglocke, deren seitliche Tubulatur wohl getrocknete Luft eintreten lässt), wäscht zweimal mit ganz wenig Essigsäure-anhydrid und zuletzt mehrere Male mit Äther (wobei die Saugflasche zu wechseln ist, weil sonst der Äther mit der Salpetersäure heftig reagiert) und unterwirft das Präparat, ohne es abzuwägen, sofort der Analyse. Das Jod(III)phosphat ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich, es zersetzt sich aber auch beim Aufbewahren, selbst unter der Mutterlauge, nach wenigen Tagen.

Die Analyse gründet sich auf die Zersetzung des Jod(III)phosphats mit Wasser, die nach der Gleichung

$$5\ JPO_4 + 9\ H_2O = J_2 + 3\ HJO_3 + 5\ H_3PO_4$$

erfolgt. Das so abgeschiedene Jod („Direktjod") wird abdestilliert und mit Thiosulfatlösung titriert. Die im Destilliergefäss zurückgebliebene Lösung wird mit Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtalein titriert und dadurch die Säureäquivalente ermittelt. Hierauf wird mit Kaliumjodid versetzt, angesäuert, und das durch die Jodsäure freigemachte Jod („Jodatjod") bestimmt. Die Gleichung zeigt, dass auf zwei Äquiv. Direktjod 13 Äquiv. Gesamtsäure (H_3PO_4 bei Gegenwart von Phenolphtalein als zweibasisch titriert) vorhanden sein müssen, während die 3 Molekeln Jodsäure 18 Äquiv. Jodatjod liefern. Die berechneten Volumenverhältnisse der Titrierflüssigkeiten sind also, unter Zugrundelegung von 0,1-n. Thiosulfatlösung und 0,1-n. Natronlauge, 2 : 13 : 18 oder 10 : 65 : 90. Da die Zusammensetzung des Salzes und die Oxydationsstufe des Jods durch die Verhältniszahlen eindeutig bestimmt ist, so braucht die Substanz nicht abgewogen zu werden.

Wir geben jeweilen in der ersten Zeile die abgelesenen cm³, in der zweiten Zeile die auf 0,1-n. Lösungen umgerechneten Zahlen.

---

[1]) Die beiden Stoffe erwärmen sich bedeutend beim Mischen unter Bildung von Diacetyl-salpetersäure, vgl. *Amé Pictet* und *P. Genequand*, B. **35**, 2526 (1902).

Titer der $Na_2S_2O_3$-lösung: 0,07882; Titer der NaOH-lösung: 0,2707

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	12,00 cm³ $Na_2S_2O_3$	21,57 cm³ NaOH	108,40 cm³ $Na_2S_2O_3$	10 : 61,7 : 90,3
umger.	9,46	58,39	85,44	
abgel.	7,30	14,63	67,15	10 : 68,8 : 92,0
umger.	5,75	39,60	52,93	
abgel.	28,80	54,60	259,40	10 : 65,1 : 90,07
umger.	22,70	147,80	204,45	
			JPO_4 Ber.	10 : 65 : 90

Es gelingt leicht, in den Lösungen nach den Titrationen Phosphation qualitativ reichlich nachzuweisen. Beim Versuche einer gravimetrischen Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat wurden meist etwas zu hohe Werte erhalten, vermutlich weil in den Präparaten noch unausgewaschene freie Phosphorsäure steckte.

2. Jod(III)trichloracetat.

In der Absicht, neue Jodisalze von Sauerstoffsäuren darzustellen, wählten wir einige starke organische Säuren und griffen zuerst zur Trichloressigsäure. Nach vielen Versuchen in verschiedener Richtung ergab sich schliesslich, dass auch in diesem Fall die *Fouque*'sche Methode am besten zum Ziele führt, wobei als Lösungs- und Entwässerungsmittel wieder Essigsäure-anhydrid zur Anwendung kommt; zweifellos entsteht dabei zuerst Jod(III)acetat, das beim Abdestillieren durch die stärkere und weniger flüchtige Trichloressigsäure umgesetzt wird.

10 g Trichloressigsäure, 2,5 g Jod (äquiv. Mengen), und eine unter Kühlung hergestellte Mischung von 6—7 cm³ Essigsäure-anhydrid mit 2,7 cm³ rauchender Salpetersäure (d = 1,51) werden in einer Stöpselflasche 20 Minuten lang auf der Maschine geschüttelt, wodurch unter Selbsterwärmung eine klare gelbe Lösung entsteht. Aus dieser Lösung werden im Vakuum das Essigsäure-anhydrid und die überschüssige Salpetersäure vorsichtig abdestilliert, wobei die Badtemperatur nicht über 50° gesteigert werden darf, weil sonst Zersetzung eintritt. Diese Temperatur genügt zur Verflüchtigung des Essigsäure-anhydrids. Durch Zusatz von Äther lässt sich aus der eingeengten Lösung ein hellgelber feinpulvriger Niederschlag fällen, der wie beim Jod(III)phosphat beschrieben, unter sorgfältigem Ausschluss der Feuchtigkeit abfiltriert und ungewogen titriert wurde. Nach der Gleichung

$$5\,J(CCl_3\cdot CO_2)_3 + 9\,H_2O = J_2 + 3\,HJO_3 + 15\,H(CCl_3\cdot CO_2)$$

entstehen dabei 2 Äquiv. Direktjod, 18 Äquiv. Gesamtsäure, und, nach dem Zusatz von Kaliumjodid und Schwefelsäure, 18 Äquiv. Jodatjod; die Volumenverhältnisse berechnen sich also unter Zugrundelegung von 0,1-n. Titrierflüssigkeiten zu 10 : 90 : 90.

Bei den Analysen stellte es sich heraus, dass das Abdestillieren des Jods einen Fehler verursachen kann, insofern beim längeren Kochen Jodsäure durch Trichloressigsäure etwas reduziert wird, was die Menge des Direktjods vermehrt. Darum wurde das durch Wasser freigemachte Direktjod mit Äther ausgeschüttelt und die abgetrennte ätherische Schicht nach Unterschichten mit Kaliumjodidlösung und etwas Stärkelösung mit Thiosulfat titriert.

Titer der $Na_2S_2O_3$-lösung: 0,0916; Titer der NaOH: 0,20797

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	13,31 cm³ $Na_2S_2O_3$	52,92 cm³ NaOH	127,25 cm³ $Na_2S_2O_3$	10 : 90,28 : 95,6
umger.	12,19	110,06	116,56	
abgel.	6,55	26,46	58,93	10 : 91,71 : 89,97
umger.	6,00	55,03	53,98	
abgel.	10,04	38,97	89,49	10 : 88,19 : 89,2
umger.	9,19	81,05	81,97	
			$J(CCl_3CO_2)_3$ Ber.	10 : 90 : 90

3. Doppelsalz aus Jod(III)trichloracetat und Jod(III)jodat.

Schon oben wurde erwähnt, dass bei früheren Versuchen zur Darstellung von Jod(III)phosphat durch Erhitzen von Jodsäure in Phosphorsäure eine Ausscheidung von Jod(III)jodat an Stelle des erwarteten Phosphats erfolgte; das Jod(III)jodat ist eben schwer löslich und fällt darum leicht aus.

Wir begegneten einer ähnlichen Erscheinung beim Versuch der Darstellung von Jod(III)trichloracetat durch Oxydation einer Lösung von Jod und Trichloressigsäure in Chloroform oder in Tetrachlorkohlenstoff mit Hilfe von Ozon. An sich wäre diese Darstellungsmethode vorzuziehen, denn hier ist eine Beimischung von Jod(III)acetat ausgeschlossen. Allein es zeigte sich, dass der ausfallende hellgelbe feinpulvrige Niederschlag, der mit den nötigen Vorsichtsmassregeln abgesaugt wurde, stets viel zu viel Jodatjod lieferte. Wir vermuteten, dass dem Niederschlag Jodsäure, durch zu weit verlaufende Oxydation entstanden, anhafte; aber der Fehler liess sich durch Herabsetzen der Ozonkonzentration bis auf 0,6 Vol.-proz. nicht verbessern. Die Konstanz der Zahlenverhältnisse in vielen Analysen führten uns schliesslich zur Überzeugung, dass ein Doppelsalz aus einer Molekel Jod(III)trichloracetat und einer Molekel Jod(III)jodat vorliegt. Dieses ergibt bei der Zersetzung mit Wasser

$$5\,J(CCl_3\cdot CO_2)_3 + 5\,J(JO_3)_3 + 18\,H_2O = 2\,J_2 + 15\,H(CCl_3\cdot CO_2) + 21\,HJO_3$$

4 Äquiv. Direktjod, 36 Äquiv. Gesamtsäure und 126 Äquiv. Jodatjod, oder also, unter Zugrundelegung von 0,1-n. Lösungen, die Volumenverhältnisse 10 : 90 : 315, was durch folgende Analysen bekräftigt wird.

Titer der $Na_2S_2O_3$-lösung: 0,10108; Titer der NaOH: 0,77904

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	15,14 cm³ $Na_2S_2O_3$	18,99 cm³ NaOH	484,4 cm³ $Na_2S_2O_3$	10 : 96,7 : 320,0
umger.	15,30	147,92	489,62	
abgel.	3,12	3,71	100,0	10 : 91,7 : 320,9
umger.	3,15	28,90	101,08	
			$J(CCl_3 \cdot CO_2)_3 + J(JO_3)_3$ Ber.	10 : 90 : 315

Die Bildung des Doppelsalzes bei der Ozonmethode erklärt sich leicht durch die zu hohe Oxydationskraft des Ozons, wodurch das Jod über die Stufe J_2O_3 hinaus oxydiert wird; die Schwerlöslichkeit des Doppelsalzes $J(CCl_3 \cdot CO_2)_3 + J(JO_3)_3$ bedingt, dass es ausfällt, und dadurch kann man den Stoff fassen, bevor er gänzlich zu Jod(III)jodat, J_4O_9, oder zu Jodpentoxyd oxydiert ist.

Diese Anschauung wird gestützt durch folgende zwei Beobachtungen. 1) Wenn bei der Darstellung von Jod(III)trichloracetat nach der Salpetersäuremethode die Menge des Essigsäure-anhydrids zu spärlich bemessen wird, so muss man mehr Salpetersäure anwenden; dann krystallisiert nach dem Abdestillieren gewöhnlich das eben beschriebene Doppelsalz freiwillig aus, während das richtige, leichter lösliche Jod(III)-trichloracetat eine möglichst sparsame Anwendung von Salpetersäure voraussetzt und stets nur durch Fällen mit Äther zu gewinnen ist.

Folgende Analyse bezieht sich auf ein Präparat des Doppelsalzes Jod(III)trichloracetat + Jod(III)jodat, das bei einem Oxydationsversuch mit Salpetersäure freiwillig ausfiel. Die Bedingungen, unter denen das Doppelsalz entsteht, sind nicht scharf abzugrenzen von denen, die das reine Trichloracetat liefern; alle schädlichen Einflüsse, zuviel Salpetersäure, zu lange Dauer der Destillation, zu hohe Temperatur beim Oxydieren usw. begünstigen die Bildung des Doppelsalzes.

Titer der $Na_2S_2O_3$-lösung: 0,0916; Titer der NaOH: 0,20787

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	12,47	57,00	394,2	10 : 103,7 : 316
umger.	11,42	118,48	361,08	
			$J(CCl_3 \cdot CO_2)_3 + J(JO_3)_3$ Ber.	10 : 90 : 315

2) *Beger*[1]) hat Lösungen von Jod in Essigsäure-anhydrid mit Ozon oxydiert und das ausfallende Produkt als Jod(III)acetat betrachtet. Wir haben diese Versuche mehrfach wiederholt unter möglichster Milderung der Ozonwirkung, aber stets lieferte der gewonnene gelbe Niederschlag bei der Zersetzung mit Wasser viel zu viel Jodatjod; er enthielt also neben Jod(III)acetat noch Jod(III)jodat, $J(JO_3)_3$. Doch fanden wir

[1]) Ch. Z. **33**, 1232 (1909).

in diesem Fall wechselnde und meist weit über eine Doppelsalzformel mit dem einfachen Verhältnis $J(CH_3 \cdot CO_2)_3 + J(JO_3)_3$ hinausgehende Werte für Jodatjod, so dass offenbar Mischungen vorliegen.

4. Jod(III)dichloracetat.

Plotnikow[1]) hat als Lösungsmittel für seine elektrolytischen Versuche mit Jodtrichlorid Dichloressigsäure verwendet. Es interessierte uns darum zu versuchen, ob ein Dichloracetat des dreiwertigen Jods existiert. Dieses Salz lässt sich in der Tat nach der *Fouque*'schen Methode gewinnen; es muss mit Äther ausgefällt werden und bildet wie das Trichloracetat einen hellgelben feinpulvrigen Niederschlag.

7,7 g Dichloressigsäure und 2,5 g Jodpulver werden mit einer abgekühlten Mischung von 10 cm³ Essigsäure-anhydrid und 2,5 cm³ rauchender Salpetersäure eine halbe Stunde lang auf der Maschine geschüttelt, wobei das Jod verschwindet und eine gelbe Lösung entsteht; dann wird im Vakuum bei höchstens 50° Badtemperatur abdestilliert, das Salz unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung durch Äther gefällt, unter den üblichen Vorsichtsmassregeln abgesaugt und frisch (ohne abzuwägen) titriert.

Titer der $Na_2S_2O_3$-lösung: 0,1403; Titer der NaOH: 0,607

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	12,10	25,40	111,20	10 : 90,8 : 91,9
umger.	16,97	154,18	156,01	
abgel.	18,85	40,75	170,0	10 : 93,5 : 90,2
umger.	26,45	247,35	238,51	
			$J(CHCl_2 \cdot CO_2)_3$ Ber.	10 : 90 : 90

5. Jod(III)monochloracetat.

Die Darstellung erfolgte wieder nach der obigen Methode, unter Verwendung von Ansätzen aus 5,5 g Monochloressigsäure, 2,5 g Jod, 2,5 cm³ rauchender Salpetersäure und 10 cm³ Essigsäure-anhydrid, und Fällung mit Äther unter äusserer Kühlung. Im Aussehen unterscheidet sich dieses Salz nicht von den analogen Verbindungen; es ist sehr empfindlich und seine Darstellung recht heikel.

Titer der $Na_2S_2O_3$-lösung: 0,09771; Titer der NaOH: 0,5341

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	11,51	19,12	102,30	10 : 90,8 : 88,85
umger.	11,25	102,12	99,96	
			$J(CH_2Cl \cdot CO_2)_3$ Ber.	10 : 90 : 90

[1]) Ж. **47**, 723 (1915); C. **1916**, I. 918.

6. Versuche zur Darstellung von Jod(III)monobromacetat.

Unter Verwendung von Ansätzen aus 2,5 g Jod, 8,5 g Bromessigsäure, 10 cm³ Essigsäure-anhydrid und 2,5 cm³ rauchender Salpetersäure lässt sich nach dem Abdestillieren bei 57° im Vakuum mit Äther in schlechter Ausbeute ein Doppelsalz mit Jodijodat gewinnen, ähnlich dem unter 3. beschriebenen.

Titer der $Na_2S_2O_3$-lösung: 0,09771; Titer der NaOH: 0,5341

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	3,45	5,99	102,60	10 : 94,9 : 297,5
umger.	3,37	31,99	100,25	
		$J(CH_2Br \cdot CO_2)_3 + J(JO_3)_3$	Ber.	10 : 90 : 315

7. Jod(III)methansulfonat.

Da die Darstellung nach dem bisher angewandten Verfahren regelmässig in irgend einem Stadium zu explosionsartiger Zersetzung führte, so wurde das Salz aus dem Jod(III)acetat durch direkte Umsetzung mit der berechneten Menge Methansulfosäure[1]) gewonnen, die freigewordene Essigsäure im Vakuum möglichst vertrieben, und der Rückstand, eine hellgelbe krystallinische Masse, rasch auf Ton verstrichen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Das nötige Jod(III)acetat haben wir jedesmal nach *Fouque* frisch dargestellt, durch Oxydation einer Lösung von Jod in Essigsäure-anhydrid mit der gerade zureichenden Menge Salpetersäure und Abdestillieren im Vakuum bei einer allmählich bis gegen 50° gesteigerten Badtemperatur; schon bei 60° tritt Zersetzung ein. Wir überzeugten uns durch eine Analyse von der Reinheit des nach dem Auswaschen mit Essigsäure-anhydrid farblosen Jod(III)acetats.

Titer der $Na_2S_2O_3$-lösung: 0,09163; Titer der NaOH: 0,20787

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	25,7	99,7	224,1	10 : 88,0 : 87,2
umger.	23,55	207,25	205,35	
			$J(CH_3 \cdot CO_2)_3$ Ber.	10 : 90 : 90

Das aus diesem Jod(III)acetat gewonnene Jod(III)methansulfonat ist hellgelb und deutlich krystallinisch. Dass in dem Salz eine Schwefelverbindung enthalten ist, lässt sich leicht erkennen, wenn man es mit Natronlauge zersetzt, eindampft und glüht; es entstehen dann Sulfite und Sulfide, die sich beim Zersetzen des Rückstandes mit Säure durch den Geruch verraten.

[1]) die uns von der *Chem. Fabrik vorm. Sandoz* in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt war.

Zur Analyse des Jod(III)methansulfonats wurde das beim Zersetzen mit Wasser ausfallende Direktjod mit Äther aufgenommen, wie im Abschnitt 2. beschrieben.

Titer der $Na_2S_2O_3$-lösung: 0,1403; Titer der NaOH: 0,2707

	Direktjod	Gesamtsäure	Jodatjod	Verhältnis
abgel.	13,80	64,73	125,0	10 : 90 : 90,6
umger.	19,36	174,24	175,37	
abgel.	24,34	113,60	219,50	10 : 90,05 : 90,18
umger.	34,13	307,52	307,96	
			$J(CH_3 \cdot SO_3)_3$ Ber.	10 : 90 : 90

8. Elektrolyse von Jod(III)acetat.

Das Leitvermögen, die Dissoziationsverhältnisse und die Elektrolyse von Jodmonochlorid und von Jodtrichlorid im Schmelzfluss und in Lösung sind seit *M. Faraday* Gegenstand verschiedener Untersuchungen[1]) geworden. Aber es fehlte eine Prüfung der elektrolytischen Abscheidung von Jod als Kation aus der Lösung des Jodisalzes einer Sauerstoffsäure. Zwar haben *W. Plotnikow* und *W. Rakotjan*[2]) eine Lösung von Jodtrichlorid in Dichloressigsäure hergestellt, und man könnte sich vorstellen, dass dabei teilweise die Bildung des von uns im 4. Abschnitt beschriebenen Jod(III)dichloracetats stattgefunden habe. Allein in jener Untersuchung wurde nur die anodische Abscheidung von Chlor messend verfolgt, so dass gerade der interessanteste Punkt, die Rolle des Jods als dreiwertiges Kation, als $J^{\cdots}$, ungeprüft blieb.

Auf Grund von orientierenden Versuchen mit verschiedenen Jodisalzen (*Chrétien*'s Jodylsulfat, Jod(III)dichloracetat, Jod(III)acetat) und verschiedenen Lösungsmitteln (konz. Schwefelsäure, Dichloressigsäure, Eisessig, Essigsäure-anhydrid) fanden wir eine gesättigte Lösung von 5 g Jod(III)acetat[3]) in 35 cm^3 Essigsäure-anhydrid zur Elektrolyse am besten geeignet. Diese Lösung kam in ein Bechergläschen, das in einem Exsiccator stand; durch den Deckel desselben waren die Kathode, ein gut versilbertes Platindrahtnetz, und die Anode, eine Platindrahtspirale, eingeführt, und nun wurde mit Gleichstrom von 72 Volt elektrolysiert, wobei die Stromstärke 2—3 Milliamp. betrug. Man kann einige Stunden lang regelmässig elektrolysieren, wobei die Stromstärke allmählich sinkt. Setzt man den Versuch zu lange fort, so

[1]) *P. Walden*, Z. physikal. Ch. **43**, 422 (1903); *W. Plotnikow* und *W. Rakotjan*, Z. physikal. Ch. **84**, 365 (1913); *K.* **47**, 723 (1915); *C.* **1916**, I. 918; *M. Rabinowitsch*, Z. physikal. Ch. **119**, 84 (1926); eine Zusammenstellung der Literatur gibt *W. Finkelstein*, Z. physikal. Ch. **124**, 285 (1926).

[2]) loc. cit.

[3]) frisch nach *Fouque* dargestellt und mit Essigsäure-anhydrid ausgewaschen und von noch vorhandener Salpetersäure befreit.

steigt die Stromstärke wieder an, aber die Silberjodidabscheidung ist dann nicht mehr regelmässig. Hinter den beschriebenen Elektrolysierapparat war ein Kupfercoulombmeter mit einem Draht als Kathode geschaltet. Beim Vorhandensein dreiwertiger Jodkationen ist zu erwarten, dass sich $\frac{126{,}92}{3} = 42{,}3067$ g Jod als Silberjodid auf der Kathode abscheiden, wenn $\frac{63{,}57}{2} = 31{,}785$ g Kupfer aus Kupfersulfat ausgeschieden sind.

	Versilberte Drahtnetzkathode		Kupfercoulombmeter	
I.	nach dem Versuch	14,3720	nach dem Versuch	6,8133
	vor dem Versuch	14,3691	vor dem Versuch	6,8110
	Gew.-zunahme Gef.	0,0029	Gew.-zunahme	0,0023
	Ber.	0,00306		
II.	nach dem Versuch	14,5656	nach dem Versuch	6,7823
	vor dem Versuch	14,5565	vor dem Versuch	6,7756
	Gew.-zunahme Gef.	0,0091	Gew.-zunahme	0,0067
	Ber.	0,0089		

Damit ist die dem *Faraday*'schen Gesetze entsprechende Abscheidung von Jod an der Kathode bewiesen.

Wir haben auch versucht, ob die Lösung von Jod(III)acetat in Essigsäure-anhydrid optisch charakterisiert werden kann, indem das Absorptionsspektrum einer derartigen Lösung (5 g Jod(III)acetat in 100 cm^3 Essigsäure-anhydrid) mit demjenigen einer verdünnten Lösung von Jod in Essigsäure-anhydrid in einer 2 cm-Küvette photographisch verglichen wurde, wobei wir uns der freundlichen Unterstützung von Prof. *A. L. Bernoulli* und von Dr. *H. Hurter* erfreuen durften. Dabei zeigte sich freilich kein typisches Bandenspektrum, aber die Jod(III)acetatlösung absorbiert alles unter 420 $\mu\mu$, die Jodlösung erst von 400 $\mu\mu$ abwärts; andererseits absorbiert die Jodlösung zwischen 500 und 450 $\mu\mu$ viel stärker als die Jod(III)acetatlösung.

Über Mercuri-tetrammin-persulfat

Gut charakterisierte, schwer lösliche Salze der Perschwefelsäure, oder gar solche der Sulfomonopersäure sind nicht zahlreich. Nun findet sich in der Literatur eine Angabe von *N. Tarugi*[1]), wonach die Behandlung von Quecksilbermetall oder von Mercurochlorid mit Ammonium-persulfat bei Gegenwart von konz. Ammoniak unter lebhafter Reaktion zu einem krystallisierten, schwer löslichen Quecksilber-Ammoniak-Komplexsalz der Perschwefelsäure führt. *Tarugi* nimmt an, dass ein Doppelsalz mit den Kationen Ammonium und Mercuro vorliegt, das auf ein Quecksilberatom noch ausserdem zwei Molekeln Ammoniak addiert hat, und wofür er die Formel

$$Hg^{I} \cdot NH_4 \cdot S_2O_8 + 2\,NH_3$$

aufstellt.

[1]) G. **33,** I, 127 (1903); *Gmelin-Kraut-Friedheim*, Hdb. d. Anorg. Ch. **V,** II, 613, 614; *M. K. Hofmann*, Lex. d. Anorg. Verb. **I,** 2, 988, Nr. 14b.

Ist schon die Verknüpfung von Mercurokationen mit Persulfatanionen in derselben Molekel auffallend, so wurden wir noch mehr stutzig durch die Angabe, das Salz löse sich weder in Salpetersäure noch in Schwefelsäure, wohl aber in Salzsäure, und es liefere bei der Hydrolyse ein schwerlösliches Salz der Sulfomonopersäure von der Formel $Hg^{I} \cdot NH_4 \cdot SO_5$. Dabei ist weder der Oxydationswert des Salzes der Perschwefelsäure noch der des Salzes der Sulfomonopersäure bestimmt worden; ihre Charakterisierung beschränkt sich auf die mehr oder weniger rasch eintretende Bläuung von Gujaktinktur.

In der Tat ergab eine Nacharbeit[1]) bald die Unhaltbarkeit der Auffassung von *Tarugi*.

1. Mercuri-tetrammin-persulfat aus Quecksilbermetall.

Metallisches Quecksilber, ca. 10 g, wird mit etwa 20 g festem Ammoniumpersulfat und 50—60 cm^3 konzentriertem Ammoniak geschüttelt. Das feste Persulfat löst sich unter Wärmeentwicklung rasch auf, und die Lösung gerät beinahe ins Sieden; man filtriert vom unangegriffenen Quecksilber und von Verunreinigungen ab und stellt das Filtrat auf Eis. Es scheiden sich hübsche, farblose, durchsichtige Nadeln ab, die nach dem Abfiltrieren beim Stehen an der Luft Ammoniak verlieren und matt werden. Sie wurden darum zum Trocknen auf Tontellerstücke gestrichen und in einen mit Ammoniakgas gefüllten und mit gebranntem Kalk beschickten Exsikkator gebracht, und dort bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt.

Das Salz ist, wie *Tarugi* angibt, in Sauerstoffsäuren unlöslich, in Salzsäure aber löslich. In dieser Lösung zerstört man das Persulfat durch Kochen, fällt dann das Mercuriion als Sulfid und im Filtrat davon das entstandene Sulfation als Bariumsulfat. Die Ammoniakbestimmung geschieht durch Erhitzen der salzsauren Lösung der Substanz mit Natriumsulfid-haltiger Natronlauge unter Vorlage überschüssiger titrierter Salzsäure. Zur Bestimmung des Oxydationswertes endlich wird eine salzsaure Lösung des Salzes mit überschüssiger schwefelsaurer titrierter Lösung von *Mohr*'schem Salz stehen gelassen und nach Zusatz von *Reinhard*'s Lösung mit Kaliumpermanganat zurücktitriert.

Unseren Analysen gemäss ist dem Salz die neue Formel des Mercuri-tetrammin-persulfats $Hg^{II}S_2O_8 + 4\,NH_3$ oder $[Hg^{II}(NH_3)_4]S_2O_8$ zuzuerteilen, in der das Quecksilber, wie erwartet, zweiwertig auftritt. Tetramminsalze des zweiwertigen Quecksilbers von ähnlichem Typus sind von *Walter Peters*[2]) beschrieben worden, z. B. das Rhodanid $Hg(CNS)_2 \cdot 4\,NH_3$, das Acetat $Hg(CH_3CO_2)_2 \cdot 4\,NH_3$, das Propionat $Hg(CH_3CH_2 \cdot CO_2)_2 \cdot 4\,NH_3$; sie sind alle unbeständig und verlieren

[1]) an der sich zuerst auch Herr *Louis Schmiderer* beteiligt hat.

[2]) B. **41**, 3175 (1908).

namentlich im Vakuum leicht die Hälfte oder drei Viertel des Ammoniaks, das sie aber in einer Ammoniakatmosphäre wieder addieren.

2,5949 g Subst. gaben 1,3141 g HgS und 2,6191 g $BaSO_4$
2,0271 g Subst. verbrauchten 17,32 cm³ n. HCl
2,0349 g Subst. verbrauchten 84,65 cm³ $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$-lösung vom Titer 0,10354

$[Hg(NH_3)_4]S_2O_8$	Ber. Hg	43,53	SO_4	41,69	NH_3	14,78	O 3,47%
	Gef. „	43,65	„	41,52	„	15,55	„ 3,45%

Das Mercuri-tetrammin-persulfat löst sich beim gelinden Erwärmen in konz. Ammoniak und lässt sich aus dieser Lösung durch Abkühlen mit Eis unverändert auskrystallisieren.

0,4863 g Subst. gaben 0,2463 g HgS und 0,4941 g $BaSO_4$
2,1712 g Subst. verbrauchten 19,28 cm³ n. HCl
0,4837 g Subst. verbrauchten 20,32 cm³ $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$-lösung vom Titer 0,10354

$[Hg(NH_3)_4]S_2O_8$	Ber. Hg	43,53	SO_4	41,69	NH_3	14,78	O 3,47%
	Gef. „	43,65	„	41,80	„	15,12	„ 3,48%

2. *Mercuri-tetrammin-persulfat aus Mercurinitrat.*

Die Reaktion bei der Gewinnung des Salzes von *Tarugi* aus Quecksilbermetall ist nicht durchsichtig, weil dabei ein Teil des Ammoniumpersulfats zur Oxydation des Metalls verbraucht wird, und der Oxydationsgrad des Quecksilbersalzes nicht ohne weiteres aus der Darstellungsmethode hervorgeht. Dagegen gelingt es glatt, das Komplexsalz aus Mercurinitrat mit der äquivalenten Menge von Ammoniumpersulfat und konz. Ammoniak darzustellen, wonach kein Zweifel an der Zweiwertigkeit des Quecksilbers in dem Präparat mehr möglich ist. Die Krystalle sehen genau gleich aus wie die bei Verwendung von Quecksilbermetall erhaltenen; sie wurden in derselben Art getrocknet und besassen dieselbe Zusammensetzung.

0,4991 g Subst. gaben 0,2515 g HgS und 0,5092 g $BaSO_4$
2,2060 g Subst. verbrauchten 18,64 cm³ n. HCl
0,5233 g Subst. verbrauchten 21,95 cm³ $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$-lösung vom Titer 0,10354

$[Hg(NH_3)_4]S_2O_8$	Ber. Hg	43,53	SO_4	41,69	NH_3	14,78	O 3,47%
	Gef. „	43,44	„	41,98	„	14,37	„ 3,47%

Auch dieses Präparat wurde aus konz. Ammoniak umkrystallisiert und dabei unverändert wieder erhalten:

2,3643 g Subst. gaben 1,1978 g HgS
0,7545 g Subst. gaben 0,7480 g $BaSO_4$
1,6015 g Subst. verbrauchten 14,10 cm³ n. HCl
0,5285 g Subst. verbrauchten 22,07 cm³ $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 + 6\,H_2O$-lösung vom Titer 0,10354

$[Hg(NH_3)_4]S_2O_8$	Ber. Hg	43,53	SO_4	41,69	NH_3	14,78	O 3,47%
	Gef. „	43,67	„	40,79	„	15,00	„ 3,46%

3. Mercuri-tetrammin-persulfat aus Mercuriacetat.

Wir haben verschiedene andere Mercurisalze auf ihre Brauchbarkeit als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Mercuri-tetrammin-persulfat geprüft und gefunden, dass sich dazu besonders gut Mercuriacetat eignet, das, mit äquivalenten Mengen von Ammoniumpersulfat in konz. Ammoniak gelöst, beim Abkühlen mit Eis das Komplexsalz leicht liefert. Mercurichlorid ist wegen geringer Löslichkeit in konz. Ammoniak weniger brauchbar; Mercuricyanid ist gänzlich ungeeignet. Wir geben die Analyse eines aus Mercuriacetat dargestellten Präparates wieder.

1,3780 g Subst. gaben 0,6940 g HgS
2,3782 g Subst. verbrauchten 20,63 cm³ n. HCl
0,9152 g Subst. verbrauchten 38,51 cm³ $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$-lösung vom Titer 0,10354

$[Hg(NH_3)_4]S_2O_8$ Ber. Hg 43.53 NH_3 14,78 O 3,47%
Gef. „ 43,42 „ 14,37 „ 3,48%

4. Hydrolyse des Mercuri-tetrammin-persulfats.

N. Tarugi bewirkte die Hydrolyse seines Persulfats durch Behandeln mit Wasser in der Reibschale und Abdekantieren der Lösung, wobei ein amorpher weisser Rückstand verblieb, der auf dem Filter ausgewaschen wurde. Aus ungenügend stimmenden Analysen (Bestimmungen von Hg, SO_4'' und N) und aus der augenblicklichen Blaufärbung von Guajaktinktur wurde geschlossen, dass das Salz $Hg^I NH_4SO_5$ vorliege.

Andrerseits hat *Tarugi* zu der von den Krystallen des angeblichen $Hg^I \cdot NH_4 \cdot S_2O_8 + 2\,NH_3$ abgegossenen, stark ammoniakalischen Lösung viel Wasser zugesetzt und so ein amorphes weisses basisches Salz gefällt, dem er die Formel $2\,Hg \cdot NH_4 \cdot SO_4 + 2\,NH_3 + 3\,Hg_2O$ zuerteilt.

Nach unseren Versuchen verlaufen beide Hydrolysen in ganz banaler Weise und führen zu Gemischen von basischen Mercurisulfaten und -persulfaten, deren Zusammensetzung davon abhängt, wie lange und wie intensiv gewaschen wurde. Behandelt man Mercuri-tetrammin-persulfat nur etwa 3—5 mal mit stets erneutem Wasser, so bekommt man die rasche Färbung der Guajaktinktur, vermutlich als Folge des Freiwerdens von Ammoniumpersulfat. Wird der Rückstand aber wirklich, wie *Tarugi* vorschreibt, bis zur Erschöpfung ausgewaschen, etwa 12—15 mal, so nehmen seine Oxydationskraft, sein Ammoniakgehalt und sein Sulfatgehalt immer mehr ab und sein Quecksilbergehalt oder richtiger Quecksilberoxydgehalt nimmt immer mehr zu, bis auf 80 und mehr Prozent Hg. Von einer bestimmten charakteristischen Verbindung, einem einheitlichen konstant zusammengesetzten basischen Sulfat oder Persulfat, oder gar von einem Salz der Sulfomonopersäure kann aber nicht die Rede sein.

5. *Schluss.*

Das von *Tarugi* als Quecksilber(I)salz aufgefasste, ammoniakhaltige Persulfat ist in Wahrheit eine Quecksilber(II)verbindung. Der Gehalt an Ammoniak ist nur beim Trocknen in einer Ammoniakatmosphäre konstant zu erhalten und beträgt vier Molekeln Ammoniak auf 1 Quecksilberatom, so dass die Formel $[Hg(NH_3)_4]S_2O_8$ lautet, was durch Bestimmung sämtlicher Bestandteile in frischen und umkrystallisierten Präparaten sowie durch oxydimetrische Titrationen bestätigt wird. Bei der Hydrolyse entstehen Gemische basischer Salze von wechselnder Zusammensetzung, aber sicher kein Salz der *Caro*'schen Säure.

Curriculum vitae.

Am 8. Juni 1903 wurde ich, Salomon Stern, von Bibern (Kt. Schaffhausen), als Sohn des Abraham Stern, Kaufmann, und seiner Gattin Rosa geb. Kimche in Schaffhausen geboren.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, dann das Gymnasium, wo ich Ende März 1922 die Maturitätsprüfung bestand.

Seit dem Sommersemester 1922 bin ich immatrikuliert. Ich verbrachte meine ganze Studienzeit an der Universität Basel, zuerst in der Anstalt für anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. F. Fichter. Nach bestandenem anorganischen Vorexamen arbeitete ich in der organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe, bei dem ich mein organisches Vorexamen bestand.

Im Juni 1926 begann ich dann unter der Leitung und auf Anregung des Herrn Prof. Dr. F. Fichter die vorliegende Arbeit, die ich im Mai 1928 zu Ende führen konnte.

Herrn Prof. Dr. F. Fichter möchte ich für die vielen wertvollen Ratschläge, die er mir während der ganzen Arbeit gegeben hat, und für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen wärmsten Dank aussprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, Fr. Bürki, H. Erlenmeyer, F. Fichter, A. Hagenbach, Kreis, Mohrmann, P. Ruggli, H. Rupe, O. Schüepp, G. Senn, O. Spiess, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen gedankt.